

PRODUCTION OF 1-HEXENE

Publication number: JP10087518

Publication date: 1998-04-07

Inventor: ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- International: B01J31/14; C07B61/00; C07C2/08; C07C11/107;
C07B61/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00;
C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C11/107; B01J31/14; C07C2/08

- European:

Application number: JP19960246057 19960918

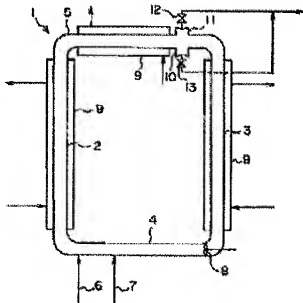
Priority number(s): JP19960246057 19960918

Report a data error here

Abstract of JP10087518

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce 1-hexene in preventing attaching of a by-produced polymer to a reactor to maintain a heat-removing efficiency at a high level, by performing a trimerization reaction of ethylene while circulating a reaction solution in an annular flowing path of a loop-type reactor.

SOLUTION: The trimerization reaction of ethylene using a chromium-based catalyst by using a loop-type reactor having an annular flowing path while circulating a reaction solution containing ethylene and a chromium-based catalyst in the flowing path. Concretely, e.g. in a case of performing a continuous reaction, a solvent, ethylene, a catalyst, etc., are continuously supplied from introducing pipes 6 and 7 and a reaction solution is continuously extracted from a downward extracting pipe 10, and an annular flowing path comprising a rising pipe 2, a lowering pipe 3, a downward transferring pipe 4 and an upward transferring pipe 5 is circulated by a circulating means 8 such as a turbo-type pump to make a by-produced polymer not deposit on a pipe wall but suspend in the reaction solution. As the catalyst, one comprising a chromium compound, a nitrogen-containing compound, an alkylaluminum compound or a halogen-containing compound is preferable.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平10-87518

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁵
 C 0 7 C 11/107
 B 0 1 J 31/14
 C 0 7 C 2/08
 // C 0 7 B 61/00 3 0 0

識別記号

F I

C 0 7 C 11/107

B 0 1 J 31/14

X

C 0 7 C 2/08

C 0 7 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246057

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学

株式会社水島事業所内

(72) 発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学

株式会社水島事業所内

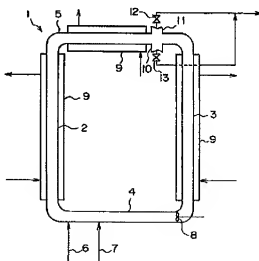
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロム系触媒を用いてエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造するに際し、反応器への副生ポリマーの付着を防止する。

【解決手段】 反応器としてループ式反応器を用い、反応液を循環させながら反応させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を用いてエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造するに際し、環状の流路を有するループ式反応器を用い、この流路内をエチレン及び触媒を含有する反応液を循環させながら、反応を行わせることを特徴とする方法。

【請求項2】 反応器が、環状の流路に沿って温度調節用のジャケットを有していることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応器が、環状の流路に、反応液を循環させる循環手段を有していることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 クロム系触媒が、少なくともクロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組合せから成ることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 クロム系触媒が、少なくともクロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組合せから成ることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 クロム系触媒が、クロム化合物(a)1モルにつき、窒素含有化合物(b)を1~50モル、アルキルアルミニウム化合物(c)を1~200モル用いて調製されたものであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項7】 クロム系触媒が、クロム化合物(a)1モルにつき、窒素含有化合物(b)を1~50モル、アルキルアルミニウム化合物(c)を1~200モル、ハロゲン含有化合物(d)を1~50モル用いて調製されたものであることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項8】 反応液中のエチレンに対する1-ヘキセンのモル比が0.05~1.0であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1-ヘキセンの製造方法に関するものであり、詳しくは、エチレンの三量化反応による工業的に有利な1-ヘキセンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近時、エチレンの三量化による1-ヘキセンの工業的に有利な製造方法として、数多くの提案がなされている。例えば、特開平7-118174号、同7-118175号、同7-118326号、同7-118327号、同7-149671号、同7-149672号、同7-149673号、同7-149674号、同7-149675号、同7-149676号、同7-149677号、同7-165815号の各公報には、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン又は金属アミ

ド(窒素含有化合物)(b)、及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用したエチレンからの1-ヘキセンの製造法に関し、各種の改良が提案されている。

【0003】また、特開平8-3216号、同8-134131号公報などには、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン又は金属アミド(窒素含有化合物)(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用して、エチレンから1-ヘキセンを製造する方法が提案されている。特に、特開平7-149672号および同7-149677号は、1-ヘキセンに向けられた製造方法に関する。これらの提案の中には、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とをエチレンの存在下に初めて接触させる態様で調製した触媒を用いてエチレンの三量化反応を行うことにより、一層高い選択率で目的とする1-ヘキセンが得られることも開示されている。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】しかし、今迄に提案されているいずれの方法によっても、ポリマーの副生を完全に抑制することはできない。そして、副生したポリマーは反応器に付着し、反応操作上種々の問題を生ずる。例えば冷却用ジャケットや内部に冷却用コイルを有する汎用の攪拌槽型反応器を用いてエチレンの三量化反応を行うと、副生したポリマーが冷却壁面に付着して、除熱効率を低下させる。エチレンの三量化反応は大きな発熱反応なので、除熱効率の低下は反応温度の制御を困難にし、かつ生産性を低下させる。従って本発明は、反応器の冷却壁面への副生ポリマーの付着を抑制しつつ、エチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法を提供せんとするものである。また本発明は反応器の除熱効率を高く維持しつつ、エチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法を提供せんとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、クロム系触媒を用いてエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造するに際し、環状の流路を有するループ式反応器を用い、この流路内をエチレン及び触媒を含有する反応液を循環させながら、エチレンの三量化反応を行うことにより、反応器への副生ポリマーの付着に伴う種々の障害を回避することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について更に詳細に説明すると、図1は本発明で用いる環状の流路を有するループ式反応器の1例の概念図である。反応器1は、環状の流路を構成する上昇管2、下降管3、下方移行管4及び上方移行管5を有している。下方移行管4は、反応器に溶媒、触媒、エチレン等を供給する導入管6及び7が取付けられている。上方移行管5には、反応器内の反応液

を抽出するための下向き抽出管10、及び同じくガスを抽出するための上向き抽出管11が取付けられている。環状の流路内には、内部の反応液を循環させる循環手段8が設置されている。循環手段8としては、通常はターボ型ポンプが用いられる。環状の流路を構成する各管の外側には、反応温度を制御するために冷却媒体を循環させるジャケット9が設けられている。

【0007】図1に示すループ式反応器は、回分反応にも連続反応にも適用できる。回分反応の場合には、まず導入管6、7から、溶媒、エチレン、触媒等を所定の圧力に達するまで供給し、次いで反応液を循環させながらジャケットに加熱媒体を供給して所定の反応温度に加熱して三量化反応を行わせる。反応が始まったならば、ジャケットに冷却媒体を供給し、反応熱を除去して所定の反応温度を維持するようにする。反応の進行と共にエチレンが消費されて圧力が低下するので、導入管からエチレンを補給して所定の反応圧力を維持するのが好ましい。また、触媒は経時的に活性が低下するので、反応の途中で触媒を追加供給したり、ハロゲン含有化合物やアルキルアルミニウム化合物などを供給して触媒を賦活し、活性を回復させるようにすることもできる。なお、反応操作の間は、循環手段8で反応液を3～15m/秒の流速で循環させる。これにより反応液は乱流状態となり、副生ポリマーが管壁に付着するのが阻止される。

【0008】反応が終了したならば上向き抽出管11を開放して系内のガスを排出し、次いで下向き抽出管10を開放して反応液を抽出する。この反応液の抽出し操作の間も循環手段8で系内を乱流状態とし、副生ポリマーが管壁に沈着せずに反応液と一緒に抽出されるようにする。図1に示すループ式反応器を用いて連続反応を行う場合には、導入管6、7から溶媒、エチレン、触媒等を連続的に供給し、下向き抽出管10から反応液を連続的に抽出するようにすればよい。この場合も、循環手段8により系内を乱流状態に維持して、副生ポリマーが管壁に沈着せずに反応液中に浮遊しているようにする。

【0009】反応器から抽出された反応液は、まず適宜の固液分離装置を用いて浮遊している副生ポリマーを除去し、次いで蒸留して1-ヘキセンを回収する。本発明においてエチレンの三量化反応に用いるクロム系触媒は、少なくともクロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組合せから成るものである。好ましくは、これ更にハロゲン含有化合物(d)を組合せた、少なくともクロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組合せから成るものを用いられる。

【0010】これらの3成分系又は4成分系のクロム系触媒は、前述の如く、いずれも公知であり、本発明では公知のクロム系触媒のなかから適宜選択して用いることができる。例えば3成分系のクロム系触媒としては、特

開平7-118174号公報の【0008】～【0025】に記載されている各成分から成るものを用いることができる。また、4成分系のクロム系触媒としては、特開平8-3216号公報の【0011】～【0028】、さらには特開平8-134131号公報の【0009】～【0041】に記載の各成分から成るものを用いることができる。

【0011】好ましくは、本発明で用いるクロム系触媒は、下記の各成分から調製する。すなわちクロム化合物(a)としては、クロム(II)アセテート、クロム(II)アセテート、クロム(III) - 2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート等のクロムのカルボン酸塩が用いられる。特にクロム(III) - 2-エチルヘキサノエートを用いるのが好ましい。

【0012】窒素含有化合物(b)としては、2級アミンが用いられ、なかでもピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール等のピロール又はその誘導体を用いるのが好ましい。特に好ましいのは2, 5-ジメチルピロールである。

【0013】アルキルアルミニウム化合物(c)としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムが用いられる。特に好ましいのはトリエチルアルミニウムである。ハロゲン含有化合物(d)を用いる場合には、特開平8-134131号公報に記載の、3個以上のハロゲン原子を有する炭素数2以上の直鎖状ハロ炭化水素が用いられる。例えば1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン等を用いるのが好ましい。

【0014】クロム系触媒は予め調製して反応器に供給してもよく、また触媒を構成する各成分を反応器に供給して反応器内で触媒を形成させてもよい。予め調製した触媒を用いる場合には、まず、 α -オレフィンの不存在下、溶媒中で、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)を接触させて反応させる。溶媒としては炭化水素及び/又はハロゲン炭化水素を用いる。なお、溶媒としてハロゲン炭化水素を用いる場合には、このものがハロゲン含有化合物(d)を兼ねることができる。次いで上記で得られた反応液とクロム化合物(a)とを混合すると、優れた性能のクロム系触媒が得られる。

【0015】触媒を構成する各成分を反応器に供給して、反応器内で触媒を形成させる場合には、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが、エチレンの存在下で初めに接触する態様で各成分を供給するのが好ましい。このようにすると、エチレンの三量化

反応が特に選択的に進行し、エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることができる。このような触媒成分の供給形態は、例えば、特開平7-118174号公報の[0029]～[0031]、特開平8-3216号公報の[0029]～[0032]、特開平8-134131号公報の[0045]～[0050]に詳記されているが、その幾つかの例を挙げれば次の通りである。

【0016】(1)クロム化合物(a)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)とハロゲン含有化合物(d)とを含む溶液、及びエチレンをそれぞれ反応領域に供給する方法。

(2)クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)とハロゲン含有化合物(d)とを含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液、及びエチレンをそれぞれ反応領域に供給する方法。

【0017】(3)クロム化合物(a)とハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液、及びエチレンをそれぞれ反応領域に供給する方法。

(4)クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)を含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)とハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、及びエチレンをそれぞれ反応領域に供給する方法。

(5)クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)及びエチレンをそれぞれ別個に反応領域に供給する方法。

【0018】反応器への触媒の供給量は、反応溶媒1リットル当たり、クロム化合物(a)が通常 1.0×10^{-7} ～ 0.5 mol 、好ましくは 1.0×10^{-6} ～ 0.2 mol 、更に好ましくは 1.0×10^{-6} ～ 0.05 mol となる量である。また、クロム化合物(a)に対する他の成分の使用比率は、クロム化合物(a)1モルにつき、窒素含有化合物(b)は1～50モル、特に1～30モル、アルキルアルミニウム化合物(c)は1～20モル、特に10～150モル、ハロゲン含有化合物は1～50モル、特に1～30モルを用いるのが好ましい。このような組成の触媒を用いると、ヘキセンの選択率が90%以上で、ヘキセンに占める1-ヘキセンの比率が99%以上の反応成績を容易に得ることができる。

【0019】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1～20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルシクロヘキサン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することもある。特に、反応溶媒としては、炭素数が1～10の鎖状飽和炭化水素または脂環

式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0020】本発明では、通常、 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 、 $3 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$ の条件下で三量体反応を行わせる。好ましい反応温度、反応圧力はそれぞれ $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ である。また反応時間は通常10分～10時間、好ましくは0.5～6時間である。また、三量体反応は、反応溶媒中のエチレンに対する1-ヘキセンのモル比が0.05～1.0、特に0.10～0.80となるように行うのが好ましい。すなわち連続反応の場合には、反応溶媒中のエチレンと1-ヘキセンとのモル比が上記の範囲になるように、触媒濃度、反応圧力その他の条件を調節し、回分反応の場合にはモル比が上記の範囲にある時点において反応を中止させるのが好ましい。このようにすることにより、1-ヘキセンよりも沸点の高い成分の副生が抑制されて、1-ヘキセンの選択率が更に高められる。

【0021】また、反応器内に水素を存在させると、一般に触媒活性及び三量体の選択率が向上する。水素の存在量は、水素分圧として $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、特に $1 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。本発明の実施の態様の1例を示すと、内径150mmの管で構成されていて内容積370リットルを有する図1に示すループ式反応器1に、触媒供給管6から2,5-ジメチルピロールを 13.8 mmol/hr 、トリエチルアルミニウムを 9.2 mmol/hr 、及びヘキサクロエタンを 9.2 mmol/hr の供給速度で、それぞれn-ヘプタン溶液として連続的に供給する。他方の触媒供給管7からは、エチレンと共にクロム(III)2-エチルヘキサノエートを 2.29 mmol/hr 、(1.08 g/hr)の供給速度でn-ヘプタン溶液として連続的に供給する。反応器へのn-ヘプタンの全供給量は370リットル/hrである。反応器内の液を循環手段8で5m/秒で循環させながらエチレンを 145 kg/hr で連続的に供給し、反応温度 80°C 、反応圧力 $35 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ でエチレンの三量体反応を行なわせる。反応器からは下向き排出管10を経て反応液を連続的に排出する。

【0022】このようにしてエチレンの三量体反応を行うと長時間にわたって反応を継続でき、触媒効率78% (g-1-ヘキセン/g-エチレン)、ポリエチレン副生量0.08重量%の反応成績を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いるループ式反応器1の概念図である。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 上昇管

(5)

特開平10-87518

- 3 下降管
- 4 下方移行管
- 5 上方移行管
- 6 導入口
- 7 導入口
- 8 循環手段

- 9 ジャケット
- 10 下向き排出管
- 11 上向き排出管
- 12 バルブ
- 13 バルブ

【図1】

